

令和 4 年 6 月 19 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05036

研究課題名(和文)メタリック塗料の代替を目指した金属光沢有機結晶のバーコーティングに関する検討

研究課題名(英文) Study on Bar Coating of Metallic Lustrous Organic Crystals for Substitution of Metallic Paints

研究代表者

近藤 行成 (Kondo, Yukishige)

東京理科大学・工学部工業化学科・教授

研究者番号：70277276

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：金色または銀色光沢多結晶膜を形成する化合物を良溶媒に溶解させたのち、貧溶媒を加えて、当該化合物を微結晶として析出させ、その後、吸引ろ過により、微結晶をろ紙上に回収した。ろ紙上に残った化合物の多結晶膜は、金色または銀色光沢を呈した。これらの多結晶膜を、金属光沢が損なわれない程度まで粉碎し、粘稠な高分子、すなわちポリビニルアルコール(PVA)/ホウ酸混合系またはアルギン酸ナトリウム(NaAlg)/塩化カルシウム混合系に分散後、バーコーティング法により、金色または銀色光沢シート(厚さ~1mm)を作製することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

昨今、二酸化炭素の排出抑制を目指し、電気自動車(EV)や燃料電池自動車(FCV)の開発が盛んになされている。あわせて、電池から供給される電気エネルギーを効率的に自動車の駆動に利用するため、車重の軽量化も検討されている。申請者の金色・銀色多結晶膜は、メタリックペイントから得られる塗膜より、密度が低い。このため、車重の軽量化、ひいては電気エネルギーの効率的利用と二酸化炭素排出の抑制にも貢献できると期待される。

このような状況の中、申請者が有する、絶縁性の金属フリーな金属光沢多結晶膜は、上記の課題に対し一つの解を提供するものと期待される。

研究成果の概要(英文)：After dissolving the compounds forming the gold or silver lustrous polycrystalline film in a good solvent, the compounds were precipitated as microcrystals by adding a poor solvent, and then the microcrystals were collected on filter paper by suction filtration. The remaining polycrystalline films of the compounds on the filter paper had a golden or silver luster. These polycrystalline films were ground until the metallic luster was intact, dispersed in a viscous polymer, i.e., polyvinyl alcohol (PVA)/boric acid mixture or sodium alginate (NaAlg)/calcium chloride mixture, and then successfully prepared into gold or silver lustrous sheets (~1 mm thick) by the bar coating method.

研究分野：界面化学

キーワード：金属フリー 金色 銀色 バーコーティング 構造色

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

金属色または金属光沢色は、自動車を初めとする乗り物や家電製品、包装材料、雑貨等、身の回りのあらゆるところで目にすることができる。これらの色は、その多くが、本物の金属によってもたらされている。従って、金属色の部分には導電性がある。例えば、自動車の場合、そのグリルは、プラスチックに金属メッキまたは金属のスパッタ処理を施したものであり、ボディーの金属色は、メタリックペイントの塗膜によるものである。メタリックペイントは、アルミニウムや真鍮等の金属粉を樹脂と顔料(または染料)とともに混合してできており、自動車のボディーに限らず、様々な金属色の加飾に使用されている。

一方、申請者は、ある種の界面活性剤を合成中、合成中間体のアゾベンゼン化合物 1 が金色多結晶膜を形成することを偶然に見出した¹⁾。1 を良溶媒(アセトン)に溶解させたのち、貧溶媒(水)を加えて、1 を微結晶として析出させ、その後、吸引ろ過により、微結晶をろ紙上に回収したところ、ろ紙上に残った化合物 1 の多結晶膜は金色光沢を呈した。この発見以後、種々のアゾベンゼン化合物が金色光沢を、また種々のスチルベン化合物が銀色光沢を呈する多結晶膜を形成することを明らかにした。

さらに、これらの金色・銀色光沢を基板上で形成させるため、上記のアゾベンゼン化合物やスチルベン化合物を良溶媒の有機溶媒に溶解させ、インクジェット法により、基材表面の塗装を検討してきた。しかし、インクジェット法では基材表面に金色や銀色光沢を付与することに成功していない。これは、金色・銀色光沢が、有機化合物の鱗片状微結晶の積層構造によりもたらされるもの、換言すれば、構造色(単色構造色)であるためである。すなわち、インクジェット法では、金色・銀色光沢を呈する鱗片状微結晶の積層体(構造体)を基材表面で瞬時に構築させることは困難であり、基材表面に金色・銀色光沢有機微結晶の積層構造を壊すことなく塗布する手法が望まれている。

2. 研究の目的

そこで本研究では、初めに金色・銀色光沢有機多結晶膜を調製し、ミルにより微結晶の積層構造が完全に崩壊しない程度(金色、銀色光沢が失われない程度)まで粉体化したのち、ペースト状インクを調製して、バーコーティング法による基材表面の金色・銀色光沢塗装を検討する。これにより、本物の金属を使用しない、金属フリーな、金色または銀色光沢による基材の加飾に関する基盤技術を確立する。

3. 研究の方法

アゾベンゼン化合物またはスチルベン化合物から金色光沢または銀色光沢の多結晶膜を調製後、これを金属光沢が消失しない程度までミルを用いて粉碎した。得られた粉体を粘稠な分散媒に添加し、混合物をポルテックスミキサーで攪拌して、金属光沢粉体が分散したスラリー(金色・銀色ペースト)を調製した。このペーストをガラス基板上(2.6×2.6 cm²)に、バーコーター(ギャップ長 1.2 mm、移動速度 8 mm/s)を用いて塗布し、自然乾燥で溶媒蒸発させて成膜した。塗布膜の微細構造と光学特性を、走査型電子顕微鏡(SEM)や紫外可視分光法(UV-Vis)、色彩評価によって評価した。

4. 研究成果

アゾベンゼン化合物として、4,4'-((2-hydroxyethoxy)azobenzene) (WOH-azo) を用いた場合、分散媒にジメチルスルホキシド(DMSO)、増粘剤にポリビニルアルコール(PVA)、PMMA、またはアルギン酸 Na (NaAlg) を用いて作製した塗膜をそれぞれ UV-Vis 測定すると、DMSO/NaAlg の組み合わせで作製した塗膜の最大正反射率が 7.8% となり、金色光沢を呈することが確認できた。一方、DMSO は乾燥速度が遅いため、塗膜の乾燥に時間がかかることも分かった。そこで分散媒を水に変更し、増粘剤に PVA とホウ酸を用いて塗布膜を作製したところ、最大正反射率は 7.8% と DMSO 塗膜と同等の値が得られ、乾燥速度の改善もできた(図 1)。SEM で塗膜断面を観察すると、膜厚は 0.2 mm であり、ギャップ長よりも 1/6 程度薄くなるが、鱗片状結晶の積層構造は維持されていることが確認できた。また、分散させる粉体の分級サイズを小さくすると、正反射率の低下に繋がることが分かった。

さらに、粘稠な分散媒として、水/PVA/ホウ酸混合系および水/NaAlg/CaCl₂ 混合系に金色光沢粉体(金色ペースト)を分散させ、図 2 に示すようにバーコーティング法により、すでに金色シート(厚さ~1 mm)の作製に成功した。



図 1. WOH-azo から得られた金色塗膜

今後は、このシートをさらに薄くフィルム化し、ラミネート加工に利用可能な材料の開発を目指し、持続的社会的構築に少なからず貢献したいと考えている。

1) Y. Kondo et al., *Langmuir*.

2014, 30(15), 4422-4426

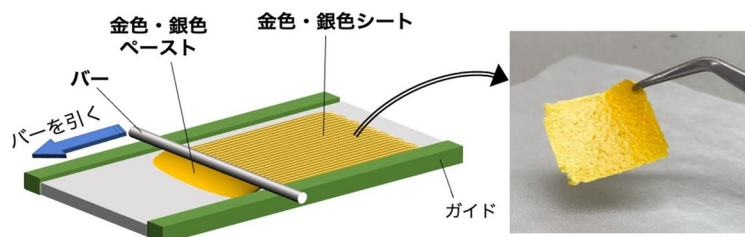


図 2. バーコーティング法による金色ペーストからの金色シートの作製の様子と得られた金色シート

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

| | |
|--|-------------------------------|
| 1. 著者名 Saito Norio, Ono Masataka, Komatsubara Hiroki, Fukushima Ko, Takahashi Yutaka, Kondo Yukishige | 4. 巻 179 |
| 2. 論文標題 Metal-free functionalized stilbene crystals exhibit silver luster | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Dyes and Pigments | 6. 最初と最後の頁 108394 ~ 108394 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.dyepig.2020.108394 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|---|--------------------------|
| 1. 著者名 Norio Saito, Kosaku Yanada, Yukishige Kondo | 4. 巻 579 |
| 2. 論文標題 Azobenzene-based lustrous golden thin films fabricated by electrophoretic deposition | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects | 6. 最初と最後の頁 123705 1-9 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.colsurfa.2019.123705 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 小野寺勝己、齋藤典生、近藤行成 |
| 2. 発表標題 アゾベンゼン誘導体を利用した新規高反射率金色光沢有機結晶の合成 |
| 3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--------------------------------|
| 1. 発表者名 近藤行成 |
| 2. 発表標題 低分子有機化合物から得られる金属光沢 |
| 3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ（招待講演） |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 福島洸、齋藤典生、近藤行成 |
| 2. 発表標題 液晶を用いたアゾベンゼン誘導体の配向制御と金色光沢の発現 |
| 3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 福島洸、齋藤典生、近藤行成 |
| 2. 発表標題 アゾベンゼン誘導体とフッ素系液晶化合物から成る金色インクの開発 |
| 3. 学会等名 2019年度色材研究発表会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Hiroyuki Hayashi, Norio Saito, Yukishige Kondo |
| 2. 発表標題 Photo-induced phase inversion of emulsifications prepared with azobenzene-based surfactants |
| 3. 学会等名 OKINAWA COLLOIDS 2019 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|-------------------------------|
| 1. 発表者名 小野寺 勝己、齋藤 典生、近藤 行成 |
| 2. 発表標題 高反射率有機金属光沢結晶の開発 |
| 3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会 |
| 4. 発表年 2020年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

東京理科大学工学部工業化学科 近藤研
<https://www.kondo-lab.org>

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
|--|---------------------------|-----------------------|----|

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|